

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年2月21日 (21.02.2002)

PCT

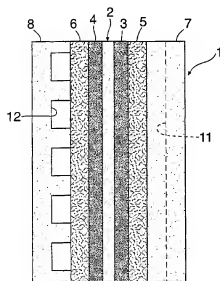
(10) 国際公開番号
WO 02/15313 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 8/02, 8/10
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06980
(22) 国際出願日: 2001年8月13日 (13.08.2001)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2000-245013 2000年8月11日 (11.08.2000) JP
特願2001-12492 2001年1月19日 (19.01.2001) JP
特願2001-44087 2001年2月20日 (20.02.2001) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 本田技研工業株式会社 (HONDA GIKEN KOGYO
KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒107-8556 東京都港区南青山二丁目1番1号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福田 薫 (FUKUDA, Kaoru) [JP/JP], 浅野洋一 (ASANO, Yoichi) [JP/JP], 金岡長之 (KANAOKA, Nagayuki) [JP/JP], 斉藤信広 (SAITO, Nobuhiro) [JP/JP], 七海昌昭 (NANAUMI, Masaaki) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社 本田技術研究所内 Saitama (JP).
(74) 代理人: 落合 健, 外 (OCHIAI, Takeshi et al.); 〒105-0004 東京都港区新橋5丁目9番1号 野村不動産新橋5丁目ビル Tokyo (JP).

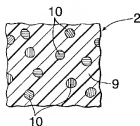
[続き有]

(54) Title: SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体高分子型燃料電池



(57) Abstract: A solid polymer type fuel cell (1) which comprises an electrolyte film (2), an air electrode (3) in close contact with one side of the electrolyte film (2), and a fuel electrode (4) in close contact with the other side thereof. The electrolyte film (2) comprises a film base (9) made of a polymeric ion-exchanging ingredient and dispersed in the film base (9) phyllosilicate particles (10) which have undergone a treatment for metal ion/proton exchange, and has a proton conductivity P_c higher than 0.05 S/cm. In the solid polymer type fuel cell, the electrolyte film (2) has excellent high-temperature strength and can improve power generation performance.



[続き有]



WO 02/15313 A1



(81) 指定国(国内): CA, DE, US.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

固体高分子型燃料電池(1)は電解質膜(2)と、その電解質膜(2)の両側にそれぞれ密着する空気極(3)および燃料極(4)とを有する。電解質膜(2)は、高分子イオン交換成分よりなる膜主体(9)と、その膜主体(9)に分散し、且つ金属イオンをプロトンとイオン交換させる処理を施された複数の層状ケイ酸塩粒子(10)とを有し、またプロトン伝導度 P_c が $P_c > 0.05 S/cm$ である。これにより、優れた高温強度を有し、また発電性能を向上し得る電解質膜(2)を備えた固体高分子型燃料電池を提供することができる。

明 細 書

固体高分子型燃料電池

発明の分野

- 5 本発明は固体高分子型燃料電池に関する。

背景技術

この種の燃料電池において、その電解質膜は、高分子イオン交換成分を用いて構成されているが、100℃前後の温度下で使用されるため、良好な高温強度を持つことが要求される。

- 10 従来は、例えば、電解質膜の高温強度を優先させて、そのイオン交換容量を犠牲にする、といった手段が採用されている。

しかしながら従来の手段によると、イオン交換容量が低いことに起因して発電性能レベルが低位にならざるを得ない、という問題があった。

- 固体高分子型燃料電池においては、電解質膜中を燃料極から酸素極に向かってプロトン
15 が同伴水と共に移動する。そのため、燃料極は乾燥し易く、プロトン伝導性が低下するおそれがある。一方、酸素極では電極反応による生成水が過剰になると、フラットニング現象（酸素極が濡れてガスの拡散経路が閉塞される現象）が起こる。このため、燃料極では水分を補給すると共に、酸素極では水分を除去する必要がある。

- このような水分管理のために、（a）電解質膜を、それに縋り糸状の繊維を挟み込んでサンドイッチ構造にすることにより、繊維を介して電解質膜を加湿する方法および（b）水
20 吸着剤を燃料極等に添加する方法（日本特開平10-334922号公報参照）が提案されている。しかしながら、（a）方法には、繊維により電解質膜の厚さが増すため、そのイオン伝導性が低下するという問題があり、また（b）方法には、水吸着剤の添加により燃料極等のイオン交換容量が低下するという問題があった。

- 25 発明の開示

本発明は、優れた高温強度を有し、またその高温強度向上手段によって、イオン交換容量を低下させることがない電解質膜を備えた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

前記目的を達成するため本発明によれば、電解質膜と、その電解質膜の両側にそれぞれ

密着する空気極および燃料極とを有する固体高分子型燃料電池において、前記電解質膜は高分子イオン交換成分よりなる膜主体と、その膜主体に分散し、且つ金属イオンをプロトンとイオン交換させる処理を施された複数の層状ケイ酸塩粒子とを有し、またプロトン伝導度 P_c が $P_c > 0.05 \text{ S/cm}$ である、固体高分子型燃料電池が提供される。

- 5 前記のように構成すると、層状ケイ酸塩粒子に因る粒子分散強化能を得て電解質膜の高温強度を向上させ、その耐久性を高めることができる。

- 一方、層状ケイ酸塩粒子は固有のイオン交換容量を有するので、これを膜本体に分散させても、そのイオン交換容量を、層状ケイ酸塩粒子無添加の場合よりも低下させるようなことはなく、また層間には前記イオン交換処理によるプロトンが存在すると共に高温下で
- 10 は膜主体に供給される水分が存在して電解質膜の保水性が高められているので、電解質膜のプロトン伝導度 P_c を、前記のように、 $P_c > 0.05 \text{ S/cm}$ に高めることが可能である。

- このようなプロトン伝導度 P_c を有する電解質膜は前記燃料電池の発電性能を向上させる上で有効である。プロトン伝導度 P_c が $P_c \leq 0.05 \text{ S/cm}$ では発電性能向上効果は
- 15 望めない。

本発明は、電解質膜の厚さを増大させることなく、また燃料極等のイオン交換容量を低下させずに低加温運転が可能な高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

- 前記目的を達成するため本発明によれば、電解質膜と、その電解質膜の両側にそれぞれ密着する空気極および燃料極とを有する固体高分子型燃料電池において、前記空気極および燃料極が、複数の触媒粒子と、高分子イオン交換成分と、複数の層状ケイ酸塩粒子とを
- 20 有する、固体高分子型燃料電池が提供される。

このように構成すると、発電性能を低下させることなく低加温運転が可能な固体高分子型燃料電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

- 25 図1は固体高分子型燃料電池の概略側面図、図2は電解質膜の要部拡大断面図、図3は粒子含有量 L と P_c 指数との関係を示すグラフ、図4は粒子含有量 L と膜厚保持率 R_t との関係を示すグラフ、図5は粒子含有量 L と含水率 W_c との関係を示すグラフ、図6は層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量 I_c と電解質膜のイオン交換容量 I_c との関係を示すグラフ、図7は層状ケイ酸塩粒子の含有量 L と発電性能（1 A時のセル電位）との関係を示

すグラフ、図8は層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量Icと発電性能（1A時のセル電位）との関係を示すグラフ、図9は層状ケイ酸塩粒子の凝集径Dと発電性能（1A時のセル電位）との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

5 〔実施例I〕

図1において、固体高分子型燃料電池（セル）1は、電解質膜2と、その両側にそれぞれ密着する空気極3および燃料極4と、それら両極3、4にそれぞれ密着する一对の拡散層5、6と、それら両拡散層5、6に密着する一对のセパレータ7、8とよりなる。

図2に明示するように、電解質膜2は、高分子イオン交換成分、例えば芳香族炭化水素系高分子イオン交換成分よりなる膜主体9と、その膜主体9に分散し、且つ金属イオンをプロトンとイオン交換させる処理を施された複数の層状ケイ酸塩粒子10とより構成され、プロトン伝導度Pcが $Pc > 0.05 \text{ S/cm}$ である、といった特性を有する。空気極3および燃料極4は、それぞれ、カーボンブラック粒子の表面に複数のPt粒子を担持させた複数の触媒粒子と、例えばプロトン伝導性バインダとよりなる。

15 各拡散層5、6は多孔質のカーボンペーパー、カーボンプレート等を有し、また各セパレータ7、8は、同一の形態を有するように、例えば黒鉛化炭素より構成され、空気極3側のセパレータ7に存する複数の溝11に空気が、また燃料極4側のセパレータ8に在って前記溝11と交差する関係の複数の溝12に水素がそれぞれ供給される。

芳香族炭化水素系高分子イオン交換成分は、無フッ素であって溶剤に可溶であるといった特性を有する。この種の高分子イオン交換成分としては、表1に挙げた各種イオン交換体が用いられる。

【表1】

高分子イオン交換成分	母 体	母体のベンゼン環の H原子との置換基
例 1	ポリエーテルエーテルケトン (P E E K)	スルホン酸基
例 2	ポリエーテルスルホン (P E S)	
例 3	ポリスルホン (P S F)	
例 4	ポリエーテルイミド (P E I)	
例 5	ポリフェニレンスルフィド (P P S)	
例 6	ポリフェニレンオキシド (P P O)	

溶剤としては、表2に挙げた各種極性溶剤が用いられる。

【表2】

極 性 溶 剤	沸 点
ジメチルアセトアミド (DMA c)	1 6 5. 5 ℃
ジメチルホルムアミド (DMF)	1 5 3 ℃
ジメチルスルフォキシド (DMSO)	1 8 9 ℃
トリエチルフォスフェート (TEP)	1 1 5 ℃
N-メチルピロリドン (NMP)	2 0 2 ℃

層状ケイ酸塩粒子10としては、スメクタイト族鉱物、例えばモンモリロナイト $[Mo_{0.33}Si_4(Mg_{0.33}Al_{1.67})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O; M:Na]$ 、サボナイト $[Mo_{0.33}(Si_{3.67}Al_{0.33})Mg_3O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O; M:Na]$ 、ヘクトライト $[Mo_{0.33}Si_4(Mg_{2.67}Li_{0.33})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O; M:Na]$ 、スチーブンサイト $[Mo_{0.17}Si_4Mg_{2.92}O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O; M:Na]$ 、パーミキュライト $[Mo_{0.86}(Al_{1.086}Si_{3.14})Al_2O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O; M:Na]$ 等の粒子が用いられる外、合成雲母、例えばフッ素四ケイ素雲母 $[M \cdot Mg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2; M:Na]$ 、テニオライト $[M \cdot Mg_2(Si_4O_{10})F_2; M:Na, Li]$ 等の粒子も用いられる。各層状ケイ酸塩粒子10の使用に当っては、その粒子10を無機酸に浸漬して、その層間金属イオンであるNaイオン、Liイオン等をプロトンとイオン交換させる。無機酸としては塩酸、硫酸、硝酸等が用いられる。

電解質膜2を前記のように構成すると、層状ケイ酸塩粒子10に因る粒子分散強化能を得て電解質膜2の高温強度を向上させ、その耐久性を高めることができる。

一方、層状ケイ酸塩粒子10は固有のイオン交換容量を有するので、これを膜本体9に分散させても、そのイオン交換容量を、層状ケイ酸塩粒子無添加の場合よりも低下させるようなことはなく、また層間には前記イオン交換処理によるプロトンが存在すると共に高温下では膜主体9に供給される水分が存在して電解質膜2の保水性が高められているので、電解質膜2のプロトン伝導度 P_c を、前記のように $P_c > 0.05 S/cm$ に高めることが可能である。

このようなプロトン伝導度 P_c を有する電解質膜2は前記燃料電池の発電性能を向上させる上で有効である。

層状ケイ酸塩粒子10は、粒径 d が $0.001 \mu m \leq d \leq 2 \mu m$ であり、またイオン交換容量 I_c が $0.5 meq/g \leq I_c \leq 2.0 meq/g$ であって、電解質膜2における粒子含有量 L が $L \leq 10 wt\%$ であることが必要である。これら三要件と前記イオン交換処理とを組合せることによって、電解質膜2の高温強度を高め、またプロトン伝導度 P_c を $P_c > 0.05 S/cm$ の向上させることができる。ただし、粒径 d が $d > 2 \mu m$ であるか、イオン交換容量 I_c が $I_c < 0.5 meq/g$ である場合には、電解質膜2のイオン交換容量 I_c が、層状ケイ酸塩粒子無添加の場合よりも低下する。また粒径 d が $d < 0.001 \mu m$ であるか、イオン交換容量 I_c が $I_c > 2.0 meq/g$ である場合には、安

定な分散状態が得られず、保水性向上も望めない。さらにまた粒子含有量 L が $L > 10 \text{ wt} \%$ では電解質膜2のプロトン伝導度 P_c が層状ケイ酸塩粒子無添加の場合よりも低下する。

以下、具体例について説明する。

5 〔第I例〕

 a. 電解質膜の製造

 <例-1>

- 粒径 d が $d \leq 2 \mu\text{m}$ で、且つイオン交換容量 I_c が $I_c = 0.5 \text{ meq/g}$ のヘクトライト粒子10の集合体を、 0.1 N 塩酸に浸漬してイオン交換処理を行った。この場合、
- 10 ヘクトライト粒子10の層間 Na イオンがプロトンとイオン交換される。

 芳香族炭化水素系高分子イオン交換成分として、表1の例1（PEEKスルホン化物）を用意し、これを表2のNMPに還流溶解した。この溶液における高分子イオン交換成分の含有量は $10 \text{ wt} \%$ である。

- この高分子イオン交換成分含有溶液に、イオン交換処理後のヘクトライト粒子10を、
- 15 その含有量 L が、電解質膜2において $L = 0.5 \text{ wt} \%$ となるように添加して膜成形材料を調製した。この膜成形材料を用いて、厚さ $50 \mu\text{m}$ の電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（1）とする。

 <例-2>

- イオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量 L を $L = 1 \text{ wt} \%$ に設定した、という
- 20 こと以外は、例-1と同様の方法で、例（1）と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（2）とする。

 <例-3>

- イオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量 L を $L = 3 \text{ wt} \%$ に設定した、という
- 25 こと以外は、例-1と同様の方法で、例（1）と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（3）とする。

 <例-4>

 イオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量 L を $L = 6 \text{ wt} \%$ に設定した、という

 こと以外は、例-1と同様の方法で、例（1）と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（4）とする。

<例-5>

イオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量LをL=9wt%に設定した、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(5)とする。

5 <例-6>

イオン交換容量Icが $Ic=0.7\text{ meq/g}$ のサポナイト粒子10を用い、またイオン交換処理後のサポナイト粒子10の含有量LをL=6wt%に設定した、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(6)とする。

10 <例-7>

イオン交換容量Icが $Ic=1.2\text{ meq/g}$ のモンモリロナイト粒子10を用い、またイオン交換処理後のモンモリロナイト粒子10の含有量LをL=6wt%に設定した、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(7)とする。

15 <例-8>

イオン交換容量Icが $Ic=2\text{ meq/g}$ のテニオライト粒子10を用い、またイオン交換処理後のテニオライト粒子10の含有量LをL=6wt%に設定した、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(8)とする。

20 <例-9>

イオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量LをL=10wt%に設定した、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(9)とする。

<例-10>

25 <例-10>
イオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量LをL=12wt%に設定した、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(10)とする。

<例-11>

イオン交換処理を施されていないヘクトライト粒子10を用い、またヘクトライト粒子

10の含有量 L を $L=6\text{ wt\%}$ に設定した、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(11)とする。

<例-12>

粒径 d が $d \leq 3\text{ }\mu\text{m}$ のヘクトライト粒子10を用い、またイオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量 L を $L=6\text{ wt\%}$ に設定した、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(12)とする。

<例-13>

イオン交換容量 Ic が $Ic=1.2\text{ meq/g}$ で、且つイオン交換処理を施されていないモンモリロナイト粒子10を用い、またモンモリロナイト粒子10の含有量 L を $L=6\text{ wt\%}$ に設定した、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(13)とする。

<例-14>

イオン交換容量 Ic が $Ic=2\text{ meq/g}$ で、且つイオン交換処理を施されていないテニオライト粒子10を用い、またテニオライト粒子10の含有量 L を $L=6\text{ wt\%}$ に設定した、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(14)とする。

b. 電解質膜-電極集成体の製造

カーボンブラック粒子に複数のPt粒子を担持させて触媒粒子を調製した。触媒粒子におけるPt粒子の含有量は 45 wt\% である。また複数の多孔質カーボンペーパーの片面に、PTFEとカーボン粒子とよりなる下地層を形成して複数の拡散層5、6を得た。さらにNafion(デュボン社製)を、イソプロピルアルコールとn-プロピルアルコールとよりなる混合溶媒に溶解して、プロトン伝導性を持つバインディング溶液を調製した。この溶液におけるNafionの含有量は 5 wt\% である。

前記バインディング溶液に、重量比で、Nafion:触媒粒子 $=1.25:2$ となるように触媒粒子を混合し、次いでボールミルを用いて触媒粒子の分散を図り、空気極3および燃料極4用ペーストを調製した。このペーストを、Pt量が 0.5 mg/cm^2 となるように各拡散層5、6の下地層上にスクリーン印刷によって塗布し、次いで 60°C にて10分間の乾燥を行い、その後 120°C にて減圧乾燥を行って空気極3および燃料極4を得た。電解質膜2

の例（１）において、その一面に空気極３を介して一方の拡散層５を当て、また他面に燃料極４を介して他方の拡散層６を当てて、 150°C 、 2.5 MPa 、 1 分間の条件でホットプレスを行い、電解質膜－電極集成体を得た。

- 前記と同様の方法で、電解質膜２の基準例（層状ケイ酸塩粒子を含まない）、例（２）～
5 （１４）を用いて１４種の電解質膜－電極集成体を製造した。

c. 電解質膜のイオン交換容量 I_c 、プロトン伝導度 P_c 、膜厚保持率 R_t および含水率 W_c の測定、ならびに燃料電池の発電電位の測定

- イオン交換容量の測定に当っては滴定法を適用し、またプロトン伝導度 P_c の測定に当
ては、インピーダンスアナライザ（商品名：ソーラトロンSI 1260）を用い、恒
10 温恒湿槽にて２端子法を適用した。

- 膜厚保持率 R_t の測定に当っては、次のような手段を採用した。即ち、温度 135°C 、
湿度 90% の環境において電解質膜２を面圧 0.8 MPa にて 200 時間放置するクリー
プテストを行い、次いで電解質膜２を切断して膜厚を顕微鏡にて測定し、その後テスト前
の厚さを t_1 とし、またテスト後の厚さを t_2 として、膜厚保持率 $R_t = (t_2 / t_1)$
15 $\times 100 (\%)$ を算出した。

- 含水率 W_c の測定に当っては、次のような手段を採用した。即ち、電解質膜２を 90°C
の熱水に浸漬後、室温にてその電解質膜２の重量 w_1 を測定し、次いで電解質膜２を真空
状態にした 110°C の温度環境に保持し、その後電解質膜２の重量 w_2 を測定した。そし
て、水分量 w_3 を $w_3 = w_1 - w_2$ として算出し、次いで含水率 $W_c = (w_3 / w_1) \times$
20 $100 (\%)$ を算出した。

燃料電池の発生電位の測定に当っては、各電解質膜－電極集成体を用いて燃料電池を組
立て、各燃料電池について、アノードガス：純水素；カソードガス：空気；両ガスの圧力
 100 kPa 、利用率 50% 、相対湿度 50% ；燃料電池の動作温度 85°C ；の条件下に
おいて、電流密度が 0.2 A/cm^2 のときの電位（V）を求めた。

- 25 d. 測定結果

表３は、例（１）～（１４）に関する層状ケイ酸塩粒子１０の諸元。電解質膜２の各種
測定値および燃料電池の発電電位をまとめたものである。表中、基準例は表１の例１、つ
まりPEEKスルホン化合物のみからなる電解質膜であり、また P_c 指数は、基準例のプロ
トン伝導度 P_c に対する例（１）等のプロトン伝導度 P_c の上昇度合を示す。

【表3】

電解質膜	層状ケイ酸塩粒子						電 解 質 膜					燃料電池の発 電電位 (V)
	層状ケイ酸 塩の種類	イオン交 換容量 I c (meq/g)	粒径 d (μm)	イオン 交換処 理の有 無	粒子含 有量 L (wt%)	イオン交 換容量 I c (meq/g)	プロトン 伝導度 P c (S/cm)	P c 指数 (Pc/0.05)	膜厚保 持率 R t (%)	含水率 W c (%)		
基準例	—	—	—	—	—	1.23	0.050	1.00	72.5	54	0.66	
例(1)	ヘクトライト	0.5	≤2	有り	0.5	1.24	0.052	1.04	75.2	56.7	0.70	
例(2)	ヘクトライト	0.5	≤2	有り	1	1.24	0.053	1.06	77.5	58.1	0.70	
例(3)	ヘクトライト	0.5	≤2	有り	3	1.23	0.057	1.14	79.8	62.1	0.70	
例(4)	ヘクトライト	0.5	≤2	有り	6	1.24	0.058	1.16	87.2	67.5	0.70	
例(5)	ヘクトライト	0.5	≤2	有り	9	1.23	0.054	1.08	90.6	71.6	0.70	
例(6)	サポナイト	0.7	≤2	有り	6	1.25	0.061	1.22	87.3	64.8	0.71	
例(7)	モンモリロナ イト	1.2	≤2	有り	6	1.26	0.066	1.32	86.9	63.5	0.75	
例(8)	テニオライト	2	≤2	有り	6	1.28	0.069	1.38	87.5	64.1	0.75	
例(9)	ヘクトライト	0.5	≤2	有り	10	1.26	0.051	1.02	91.2	72.9	0.70	
例(10)	ヘクトライト	0.5	≤2	有り	12	1.23	0.043	0.86	91.5	75.6	0.62	
例(11)	ヘクトライト	0.5	≤2	無し	6	1.19	0.049	0.98	87.1	64.1	0.63	
例(12)	ヘクトライト	0.5	≤3	有り	6	1.22	0.047	0.94	87.4	64.1	0.62	
例(13)	モンモリロナ イト	1.2	≤2	無し	6	1.11	0.049	0.98	87.2	62.8	0.63	
例(14)	テニオライト	2	≤2	無し	6	1.03	0.048	0.96	86.5	63.5	0.62	

図3は、表3に基づいて、基準例、例(1)～(5)、(9)、(10)に関し、粒子含有量 L と Pc 指数との関係をグラフ化したものである。表3および図3から明らかなように、粒子含有量 L を $L \leq 10 \text{ wt} \%$ に設定することによって基準例よりもプロトン伝導度 Pc を上昇させることができる。

- 5 図4は、表3に基づいて、基準例、例(1)～(5)、(9)、(10)に関し、粒子含有量 L と膜厚保持率 Rt との関係をグラフ化したものである。表3、図4から明らかなように、層状ケイ酸塩粒子10を含有させると、それを含有しない基準例よりも高温強度を向上させることができる。

- 図5は、表3に基づいて、基準例、例(1)～(5)、(9)、(10)に関し、粒子含有量 L と含水率 Wc との関係をグラフ化したものである。表3、図5から明らかなように、層状ケイ酸塩粒子10を含有させると、それを含有しない基準例よりも含水率 Wc を上昇させることができる。

- 図6は、表3に基づいて、基準例、粒子含有量 L が $L = 6 \text{ wt} \%$ である例(4)、(6)～(8)、(11)、(13)、(14)に関し、層状ケイ酸塩粒子10のイオン交換容量 Ic と電解質膜2のイオン交換容量 Ic との関係をグラフ化したものである。表3、図6から明らかなように、イオン交換処理された層状ケイ酸塩粒子10を用いた例(4)、(6)～(8)は、酸処理無しの層状ケイ酸塩粒子10を用いた例(11)、(13)、(14)よりもイオン交換容量が上昇していることが判る。これによりイオン交換処理の有意性が明らかである。この酸処理による効果を得るためには層状ケイ酸塩粒子10のイオン交換容量 Ic は $Ic \geq 0.5 \text{ meq/g}$ であることが必要である。

また表3において、例(4)と例(12)とを比べると、電解質膜2の特性を向上させる上で、層状ケイ酸塩粒子10の粒径 d を $d \leq 2 \mu\text{m}$ に設定することの必要性が明らかである。

- 表3より、前記のような特性を有する電解質膜の例(1)～(9)を用いた燃料電池は、基準例および例(10)～(14)を用いたものよりも優れた発電性能を有することが明らかである。前記燃料電池運転条件において、特に、純水素および空気の相対湿度を50%に設定した、ということは乾燥状態で発電を行う、ということを意味し、このような条件下で前記のように優れた発電性能を得ることができるのは電解質膜2が高温下において、なお十分な保水性を有する、ということに起因する。

〔第Ⅱ例〕

a. 電解質膜の製造

＜例－1＞

- 粒径 d が $d \leq 2 \mu\text{m}$ で、且つイオン交換容量 I_c が $I_c = 1.09 \text{ meq/g}$ のモンモリロナイト粒子10の集合体を、0.1N塩酸に浸漬してイオン交換処理を行った。この場合、モンモリロナイト粒子10の層間 Na イオンがプロトンとイオン交換される。

芳香族炭化水素系高分子イオン交換成分として、表1の例1（PEEKスルホン化物）を用意し、これを表2のNMPに還流溶解した。この溶液における高分子イオン交換成分の含有量は10wt%である。

- この高分子イオン交換成分含有溶液に、イオン交換処理後のモンモリロナイト粒子10を、その含有量 L が、電解質膜2において $L = 6 \text{ wt\%}$ となるように添加して膜成形材料を調製した。この膜成形材料を用いて、厚さ $50 \mu\text{m}$ の電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（15）とする。

＜例－2＞

- イオン交換容量 I_c が $I_c = 1.07 \text{ meq/g}$ のモンモリロナイト粒子10を用いた、ということ以外は、例－1と同様の方法で、例（15）と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（16）とする。

＜例－3＞

- イオン交換容量 I_c が $I_c = 0.91 \text{ meq/g}$ のモンモリロナイト粒子10を用いた、ということ以外は、例－1と同様の方法で、例（15）と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（17）とする。

＜例－4＞

- イオン交換容量 I_c が $I_c = 0.71 \text{ meq/g}$ のサポナイト粒子10を用いた、ということ以外は、例－1と同様の方法で、例（15）と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（18）とする。

＜例－5＞

イオン交換容量 I_c が $I_c = 0.50 \text{ meq/g}$ のヘクトライト粒子10を用いた、ということ以外は、例－1と同様の方法で、例（15）と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（19）とする。

<例-6>

イオン交換容量 I_c が $I_c = 1.00 \text{ meq/g}$ のヘクトライト粒子 10 を用いた、ということ以外は、例-1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (20) とする。

5 <例-7>

イオン交換容量 I_c が $I_c = 0.54 \text{ meq/g}$ のスチープンサイト粒子 10 を用いた、ということ以外は、例-1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (21) とする。

<例-8>

- 10 イオン交換容量 I_c が $I_c = 1.25 \text{ meq/g}$ のパーミキュライト粒子 10 を用いた、ということ以外は、例-1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (22) とする。

<例-9>

- 15 イオン交換容量 I_c が $I_c = 1.20 \text{ meq/g}$ のフッ素四ケイ素雲母粒子 10 を用いた、ということ以外は、例-1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (23) とする。

<例-10>

- 20 イオン交換容量 I_c が $I_c = 0.60 \text{ meq/g}$ のフッ素四ケイ素雲母粒子 10 を用いた、ということ以外は、例-1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (24) とする。

<例-11>

イオン交換容量 I_c が $I_c = 0.06 \text{ meq/g}$ のカオリナイト粒子 10 を用いた、ということ以外は、例-1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (25) とする。

25 <例-12>

イオン交換容量 I_c が $I_c = 0.20 \text{ meq/g}$ のハロイサイト粒子 10 を用いた、ということ以外は、例-1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (26) とする。

<例-13>

イオン交換容量 I_c が $I_c = 0.05 \text{ meq/g}$ のクロライト粒子 10 を用いた、ということ以外は、例 1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (27) とする。

<例 14>

- 5 イオン交換容量 I_c が $I_c = 0.12 \text{ meq/g}$ のイライト粒子 10 を用いた、ということ以外は、例 1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (28) とする。

b. 電解質膜-電極集成体の製造

- 10 電解質膜 2 の例 (15) ~ (28) を用い、第 I 例と同様の方法で 14 種の電解質膜-電極集成体を製造した。

c. 電解質膜のイオン交換容量 I_c 、プロトン伝導度 P_c および脱水温度上昇値 ΔT の測定、ならびに燃料電池の発電電位の測定

これらイオン交換容量、プロトン伝導度 P_c および発電電位の測定を第 I 例と同様の方法で行った。

- 15 脱水温度上昇値 ΔT の測定に当っては次のような手段を採用した。まず、試料の調製として、表 3 の電解質膜 2 の基準例および例 (15) ~ (28) に、50℃、12 時間の真空乾燥処理を施した。次いで、基準例および例 (15) の両試料を示差走査熱量装置 (DSC, セイコー電子社製) に設置し、昇温速度 5℃/min にて、脱水に伴う最大熱量発生時における、基準例の試料に関する温度 T_1 と、例 (15) の試料に関する温度 T_2 を求め、その後、 $T_2 - T_1 = \Delta T$ を算出して、この ΔT を例 (15) の脱水温度上昇値とした。同様の測定を例 (16) ~ (28) についても行った。

d. 測定結果

表 4 は、例 (15) ~ (28) に関する層状ケイ酸塩粒子 10 の諸元、電解質膜 2 の各種測定値および燃料電池の発電電位をまとめたものである。

[表 4]

電解質膜	層状ケイ酸塩粒子					電解質膜			燃料電池の発 電電位 (V)
	層状ケイ酸 塩の種類	イオン交 換容量 (meq/g)	粒径 d (μm)	イオン 交換処 理の有 無	粒子含 有量 (wt%)	イオン交 換容量 (meq/g)	プロトン 伝導度 (S/cm)	脱水温度 上昇値 ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	
例(15)	モンモリロナ イト	1.09	≤ 2	有り	6	1.26	0.066	10	0.75
例(16)		1.07	≤ 2	有り	6	1.26	0.065	9	0.75
例(17)		0.91	≤ 2	有り	6	1.25	0.062	8	0.73
例(18)	サポナイト	0.71	≤ 2	有り	6	1.25	0.061	5	0.71
例(19)	ヘクトライト	0.50	≤ 2	有り	6	1.24	0.058	8	0.70
例(20)		1.00	≤ 2	有り	6	1.25	0.063	10	0.75
例(21)	スチーブンサ イト	0.54	≤ 2	有り	6	1.24	0.059	5	0.71
例(22)	バーミキュラ イト	1.25	≤ 2	有り	6	1.27	0.062	8	0.73
例(23)	フッ素四ケイ 素層状	1.20	≤ 2	有り	6	1.26	0.060	9	0.72
例(24)		0.60	≤ 2	有り	6	1.24	0.052	6	0.70
例(25)	カオリナイト	0.06	≤ 2	有り	6	0.99	0.039	0	0.61
例(26)	ハロイサイト	0.20	≤ 2	有り	6	1.01	0.042	0	0.61
例(27)	クロサイト	0.05	≤ 2	有り	6	0.99	0.039	1	0.60
例(28)	イライト	0.12	≤ 2	有り	6	1.02	0.041	1	0.62

表4から明らかなように、例（15）～（24）は、脱水温度上昇値 ΔT が高く、したがって燃料電池の動作温度85℃において優れた保水性を発揮するもので、高いプロトン伝導度を有することと相俟って、燃料電池の発電性能向上に寄与していることが判る。

〔実施例II〕

- 5 図1に示した固体高分子型燃料電池1において、その電解質膜2の高分子イオン交換成分としては表1に挙げたものの外にスルホン化フェノキシベンゾフェノンベンゾフェノン共重合体等の無フッ素系のスルホン酸基含有樹脂やスルホン化パーフルオロカーボンも使用可能である。

- 拡散層5, 6は、電子を空気極3および燃料極4とセパレータ7, 8との間で伝達する機能と共に、燃料ガス（水素）および酸化剤ガス（空気）を拡散して空気極3および燃料極4に供給する機能を有する。そのため拡散層5, 6は導電性および多孔性の両方を具備する必要がある。具体的には拡散層5, 6は、カーボンペーパー、カーボクロス、カーボンフェルト等の支持層（集電体）に、カーボンブラックが分散したイオン伝導性バインダ（前記高分子イオン交換成分と同じでよい）のスラリーを塗布することにより下地層を形成したものが好ましい。

- また空気極3および燃料極4は、カーボンブラック粒子等の担体粒子にPt粒子等の触媒金属粒子を担持させてなる触媒粒子および層状ケイ酸塩粒子をイオン伝導性バインダ（高分子イオン交換成分）の有機溶剤溶液に均一に分散させることにより得られた電極用スラリーを、拡散層5, 6に塗布することにより得られる。

- 20 この実施例の特徴は、空気極3および燃料極4に保水効果を付与すべく、複数の層状ケイ酸塩粒子を添加したことである。層状ケイ酸塩粒子は層間に水を保持するので、高温、低温度下においても空気極3および燃料極4に水分が存在し、発電性能を低下させない。さらに層状ケイ酸塩粒子はイオン伝導性を有するため、空気極3および燃料極4中のイオン交換容量が層状ケイ酸塩粒子を添加しない場合と比較して低下することがない。このため、層状ケイ酸塩粒子を含有する空気極3および燃料極4を備えた固体高分子型燃料電池1は、低加湿運転が可能である。

- 25 層状ケイ酸塩粒子としては、実施例Iで例示したものが用いられる。層状ケイ酸塩粒子の平均粒径はほぼ2 μm 以下であるが、通常は凝集しており、その凝集径Dは $D \leq 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。凝集径Dが $D > 100 \mu\text{m}$ では発電性能が低下する。また層

状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量 I_c は $I_c \geq 0.5 \text{ meq/g}$ であることが好ましい。層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量 I_c が $I_c < 0.5 \text{ meq/g}$ では発電性能が低下する。層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量 I_c の上限値は、実用上、 $I_c \leq 1.0 \text{ meq/g}$ である。空気極 3 および燃料極 4 における層状ケイ酸塩粒子の含有量 L は $L \leq 10 \text{ wt\%}$ であることが好ましい。層状ケイ酸塩粒子の含有量 L が $L > 10 \text{ wt\%}$ では発電性能が低下する。なお、層状ケイ酸塩粒子の含有量 L は触媒粒子（触媒金属粒子＋担体粒子）を基準とした wt\% で表わす。つまり、触媒粒子の重量を W_a 、層状ケイ酸塩粒子の重量を W_b とすると、 $L = (W_b/W_a) \times 100 (\%)$ となる。層状ケイ酸塩粒子の含有量 L の下限値は $L \geq 0.01 \text{ wt\%}$ でよい。

- 10 各セパレータ 7、8 は、少なくとも片面（通常は両面）にガス流路用の多数の溝 11、12 を形成された金属板であり、各セルを分離すると共に、セルを積層した時に固定部材として作用する。

電解質膜－電極集成体の製造に当っては次のような手段が採用される。

- （1）カーボンブラック粒子に Pt 粒子を担持させて、触媒粒子を形成する。イオン伝導性バインダ（前記高分子イオン交換成分と同じでよい）の有機溶剤溶液中に触媒粒子および層状ケイ酸塩粒子を均一に混合し、電極用スリを調製する。有機溶剤としては、実施例 I の表 2 に挙げたものが使用される。なお、電極用スリ中の触媒粒子／高分子イオン交換成分の重量比は $1/2 \sim 3/1$ であることが好ましい。

- （2）重量比で $1/3 \sim 5/1$ のカーボンブラック粒子とポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等の粒子とをエチレングリコール等の溶媒に均一分散させてなるスリをカーボンペーパー等の支持層（集電材）の片面に塗布し、乾燥させて下地層を形成し、支持層と下地層からなる拡散層 5、6 を作製する。下地層の膜厚は $1.8 \sim 2.5 \text{ mg/cm}^2$ 程度でよい。

- （3）拡散層 5、6 の下地層上に、前記（1）で得た電極用スリを Pt 量が $0.4 \sim 0.6 \text{ mg/cm}^2$ となるように塗布し、乾燥して空気極 3 および燃料極 4 を製作する。

- （4）電解質膜 2 の一面に空気極 3 を介して一方の拡散層 5 を当て、また他面に燃料極 4 を介して他方の拡散層 6 を当てて、ホットプレスを行う。ホットプレス条件は、温度 $60 \sim 200^\circ\text{C}$ 、圧力 $1 \sim 10 \text{ MPa}$ 、1～3 分間であることが好ましい。またホットプレスを 2 回に分けて行い、一次ホットプレスの条件を、温度 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 、圧力 $1 \sim 10$

MP a, 1～3分間とし、二次ホットプレスの条件を、温度120～200℃、圧力1～10 MP a, 1～3分間としてもよい。

- なお、前記集成体の製造に当り、例えば、一方の拡散層5上に空気極3を形成し、次いで空気極3の表面に電解質膜2を形成し、さらに電解質膜2の表面に燃料極4を形成し、
- 5 その後燃料極4の表面に他方の拡散層6を積層して前記と同様の条件でホットプレスを行うことが可能である。この場合、電解質膜2の形成に用いられる高分子イオン交換成分の有機溶剤溶液において、その成分濃度は5～15 wt %であり、またその溶液塗布時において空気極3に含まれる有機溶剤残存量は0.1～0.2 mg/cm²であり、さらに前記溶液塗布後の乾燥は有機溶剤残存量が3～20 wt %, 好ましくは5～15 wt %になるまで
- 10 で行い、燃料極4を形成するための電極用スラリーにおける固形分濃度は5～20 wt %と比較的薄めに設定される。

以下、具体例について説明する。

<例-1>

- (1) カーボンブラック（ファーンズブラック）粒子にPt粒子をPt粒子/カーボンブラック粒子の重量比が1：1になるように担持させて触媒粒子とした。またポリエーテル
- 15 エーテルケトン（アルドリッチ社製）を発煙硫酸中に入れて、イオン交換容量が2.4 meq/gになるまでスルホン化し、スルホン化ポリエーテルエーテルケトンを得た。スルホン化ポリエーテルエーテルケトンにN-メチルピロリドン（アルドリッチ社製）に還流溶解し、濃度12 wt %のスルホン化ポリエーテルエーテルケトン溶液を得た。このス
- 20 ルホン化ポリエーテルエーテルケトン溶液に触媒粒子を混合し、触媒粒子/スルホン化ポリエーテルエーテルケトンの重量比が1：2の触媒スラリーを作製した。

層状ケイ酸塩粒子をN-メチルピロリドンに分散させ、得られたスラリーを触媒スラリーに添加して電極用スラリーを作製した。電極用スラリー中の層状ケイ酸塩粒子の含有量は、触媒粒子に対して3 wt %であった。

- (2) 重量比で4：6のカーボンブラック粒子およびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粒子をエチレングリコールに均一に分散させてなるスラリーをカーボンペーパーの片面に塗布し、乾燥させて下地層を形成し、カーボンペーパーと下地層とからなる拡散層を作製した。

(3) 拡散層の下地層上に、電極用スラリーをPt量が0.5 mg/cm²となるように塗布

し、60℃、10分間の乾燥および120℃の減圧乾燥を行って、空気極および燃料極を作製した。

(4) 前記スルホン化ポリエーテルエーテルケトンを用いて厚さ50μmの電解質膜を作製した。

- 5 (5) 電解質膜を空気極および燃料極で挟み、80℃、5MPa、2分間の条件で一次ホットプレスを行い、次いで160℃、4MPa、1分間の条件で二次ホットプレスを行って電解質膜-電極集成体を作製した。

- (6) 前記集成体を用いて通常の方法によりセルスタックを組み立てた。空気極に空気を供給すると共に燃料極に純水素を供給して発電を行った。発電条件は、両電極ともガス
10 圧100kPa、利用率50%、および露点80℃であった。セル圧力は大気圧とした。加湿はカソードガスによる間接加湿であった。この条件下で電流密度1A/cm²時のセル電位を測定した。結果を表5に示す。また層状ケイ酸塩粒子の含有量Lと発電性能(1A時のセル電圧)との関係を図7に示し、層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量I_cと発電性能(1A時のセル電圧)との関係を図8に示し、層状ケイ酸塩粒子の凝集径Dと発電性能
15 (1A時のセル電圧)との関係を図9に示した。

<例-2>

層状ケイ酸塩粒子の含有量Lを触媒粒子に対して5wt%に設定した、ということ以外は例-1と同じ方法で前記集成体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7~9に示した。

- 20 <例-3>

層状ケイ酸塩粒子の含有量Lを触媒粒子に対して8wt%に設定した、ということ以外は例-1と同じ方法で前記集成体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7~9に示した。

<例-4>

- 25 層状ケイ酸塩粒子の含有量Lを触媒粒子に対して10wt%に設定した、ということ以外は例-1と同じ方法で前記集成体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7~9に示した。

<例-5>

層状ケイ酸塩粒子の含有量Lを触媒粒子に対して5wt%に設定した、ということ以外

は例－１と同じ方法で前記集成体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表５および図７～９に示した。

<例－６>

- イオン交換容量 I_c および凝集径 D を異にする層状ケイ酸塩粒子を使用した、ということ以外は例－２と同じ方法で前記集成体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表５および図７～９に示した。

<例－７>

- P_t を担持した触媒粒子を用いなかった、ということ以外は例－２と同じ方法で前記集成体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表５および図７～９に示した。

<例－８>

イオン交換容量 I_c および凝集径 D を異にする層状ケイ酸塩粒子を使用した、ということ以外は例－２と同じ方法で前記集成体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表５および図７～９に示した。

<例－９>

- 凝集径 D を異にする層状ケイ酸塩粒子の含有量 L を触媒粒子に対して 13 wt % と設定した、ということ以外は例－１と同じ方法で前記集成体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表５および図７～９に示した。

<例－１０>

- 凝集径 D を異にする層状ケイ酸塩粒子を用いた、ということ以外は例－２と同じ方法で前記集成体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表５および図７～９に示す。

【表5】

	Pt担持量 (wt%)	層状ケイ酸塩粒子			発電性能 セル電圧 (V)
		イオン交換容量 I_c (meq/g)	含有量 L (wt%)	凝集径 D (μm)	
例-1	1.0	1.1	3	5.6	0.57
例-2	1.0	1.1	5	6.2	0.61
例-3	1.0	1.1	8	8.8	0.62
例-4	1.0	1.1	10	9.8	0.60
例-5	1.0	1.1	5	9.8	0.565
例-6	1.0	0.5	5	6.0	0.57
例-7	0	1.1	5	6.2	0.59
例-8	1.0	0.3	5	6.4	0.52
例-9	1.0	1.1	13	6.8	0.51
例-10	1.0	1.1	5	10.5	0.52

図7から明らかなように、層状ケイ酸塩粒子の含有量 L が多くなると、燃料極および空気極の保水機能が向上するのでセル電圧が増大する。しかしながら、層状ケイ酸塩粒子の含有量 L が多くなりすぎると、層状ケイ酸塩粒子はプロトンの移動を阻害するので、このプロトン移動阻害作用が保水効果を上回り、発電性能は低下傾向となる。したがって、層状ケイ酸塩粒子の含有量 L は、 $L \leq 10 \text{ wt\%}$ に設定される。

また図8から明らかなように、層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量 I_c が大きくなると発電性能も向上する。したがって、層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量 I_c は $I_c \geq 0.5 \text{ meq/g}$ に設定される。

さらに図9から明らかなように、層状ケイ酸塩粒子の凝集径 D が大きくなると発電性能は低下する。したがって、層状ケイ酸塩粒子の凝集径 D は $D \leq 10.0 \mu m$ に設定される。

請求の範囲

1. 電解質膜(2)と、その電解質膜(2)の両側にそれぞれ密着する空気極(3)および燃料極(4)とを有する固体高分子型燃料電池において、前記電解質膜(2)は高分子
- 5 イオン交換成分よりなる膜主体(9)と、その膜主体(9)に分散し、且つ金属イオンをプロトンとイオン交換させる処理を施された複数の層状ケイ酸塩粒子(10)とを有し、またプロトン伝導度 P_c が $P_c > 0.05 \text{ S/cm}$ であることを特徴とする固体高分子型燃料電池。
2. 前記層状ケイ酸塩粒子(10)は粒径 d が $0.001 \mu\text{m} \leq d \leq 2 \mu\text{m}$ であり、また
- 10 イオン交換容量 I_c が $0.5 \text{ meq/g} \leq I_c \leq 2.0 \text{ meq/g}$ であって、その粒子含有量 L が $L \leq 10 \text{ wt\%}$ である、請求項1記載の固体高分子型燃料電池。
3. 電解質膜(2)と、その電解質膜(2)の両側にそれぞれ密着する空気極(3)および燃料極(4)とを有する固体高分子型燃料電池において、前記空気極(3)および燃料極(4)は、複数の触媒粒子と、高分子イオン交換成分と、複数の層状ケイ酸塩粒子とを
- 15 有することを特徴とする固体高分子型燃料電池。
4. 前記層状ケイ酸塩粒子はスメクタイト族鉱物粒子および合成雲母粒子の少なくとも一方である、請求項3記載の固体高分子型燃料電池。
5. 前記スメクタイト族鉱物粒子は、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチーブンサイトおよびバーミキュライトから選択される少なくとも1種であり、前記合成
- 20 雲母粒子はフッ素四ケイ素雲母およびテニオライトの少なくとも一方である、請求項4記載の固体高分子型燃料電池。
6. 前記層状ケイ酸塩粒子の含有量 L が $L \leq 10 \text{ wt\%}$ である、請求項3、4または5記載の固体高分子型燃料電池。
7. 前記層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量 I_c が $I_c \geq 0.5 \text{ meq/g}$ である、請求
- 25 項3、4、5または6記載の固体高分子型燃料電池。
8. 前記層状ケイ酸塩粒子の凝集径 D が $D \leq 100 \mu\text{m}$ である、請求項3、4、5、6または7記載の固体高分子型燃料電池。

1/8

図 1

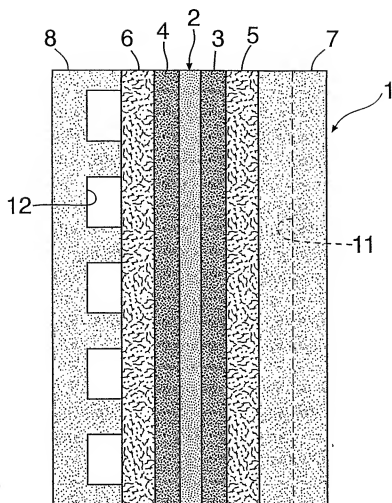
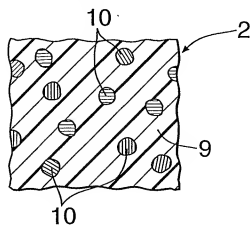
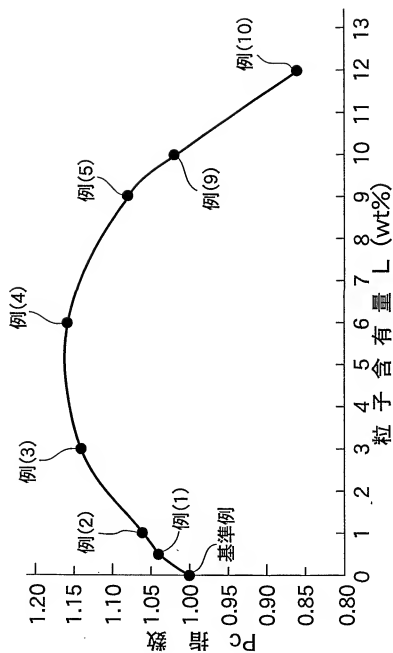


図 2



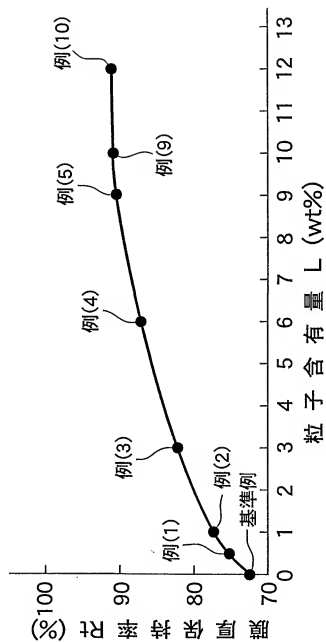
2/8

図3



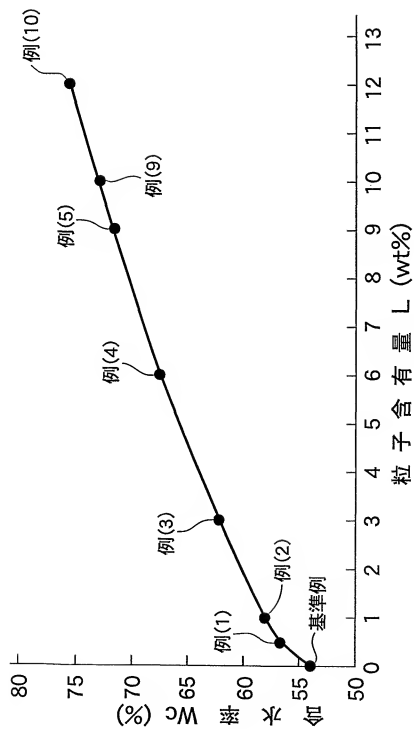
3/8

図4



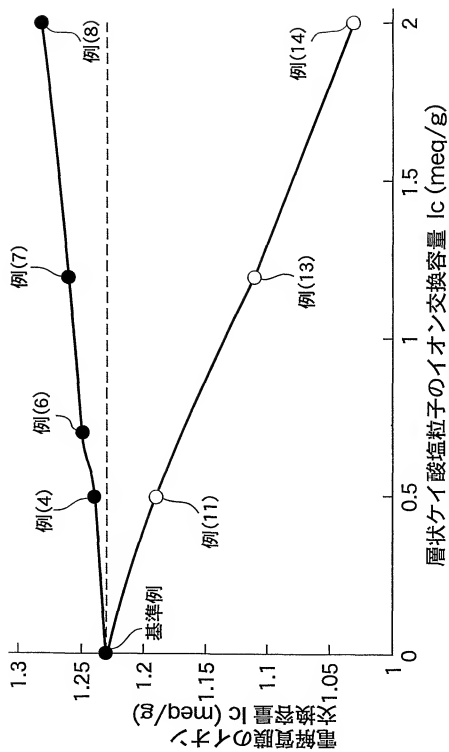
4/8

図5



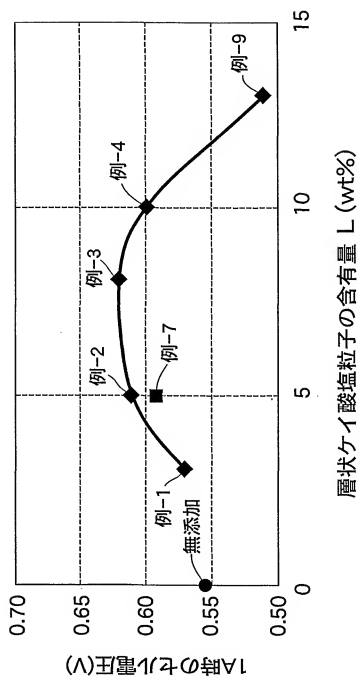
5/8

図6



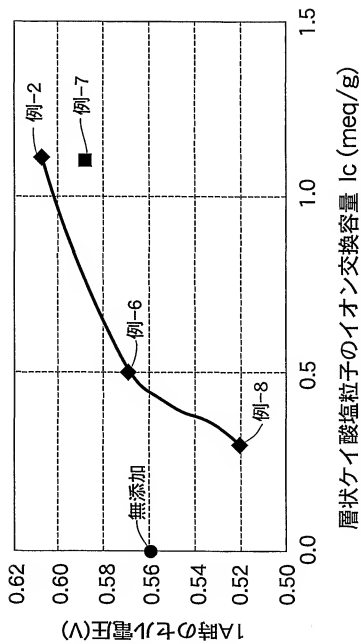
6/8

図7



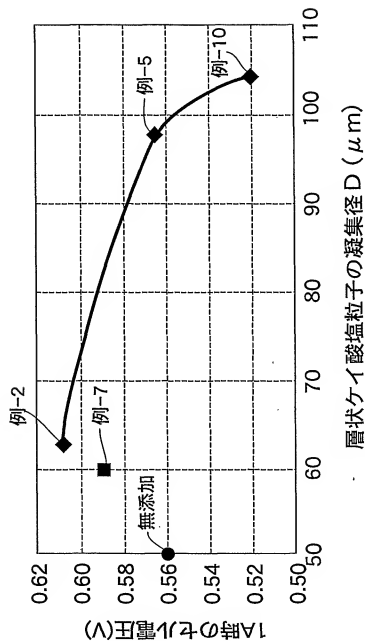
7/8

図8



8/8

図9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06980

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01M 8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M 8/02, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-283094 A (Toshiba Corporation), 29 October, 1993 (29.10.93) (Family: none)	1-2, 3-8
A	WO 96/12317 A1 (University of Southern California), 25 April, 1996 (25.04.96), & EP 755576 A1 & JP 10-507572 A	1-2, 3-8
P, A	JP 2000-294260 A (Sony Corporation), 20 October, 2000 (20.10.00) (Family: none)	1-2, 3-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 November, 2001 (06.11.01)

Date of mailing of the international search report
13 November, 2001 (13.11.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ H01M 8/02, H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ H01M 8/02, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-283094 A(株式会社東芝) 29.10月.1993(29.10.93) (ファミリーなし)	1~2, 3~8
A	WO 96/12317 A1(UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA) 25.April.1996(25.04.96) & EP 755576 A1 & JP 10-507572 A	1~2, 3~8
P, A	JP 2000-294260 A(ソニー株式会社) 20.10月.2000(20.10.00) (ファミリーなし)	1~2, 3~8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.11.01

国際調査報告の発送日

13.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4X 8414

(印)

電話番号 03-3581-1101 内線 3477